

**PAT-NO:** JP409194811A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 09194811 A  
**TITLE:** ADHESIVE COMPOSITION  
**PUBN-DATE:** July 29, 1997

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
SASAKI, MASASHI	
NITTA, KIMIYOSHI	
YOSHII, YUJI	
FURUSAWA, MICHIIYUKI	

**INT-CL (IPC):** C09J131/04 , C09J175/04 , C08F218/08

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: ~~To provide a one-pack type adhesive composition maintaining the ordinary adhesives and waterproof adhesiveness at a fully satisfiable high level, and having improved heat resistance creep property, and excellent in workability.~~

SOLUTION: This adhesive composition contains. (A) an ethane-vinyl acetate- multifunctional copolymer aqueous emulsion contg. ~~ethylene=~~ vinyl acetate= multifunctional copolymer as a polymer component, wherein ethylene, vinyl acetate, and multifunctional are monomer essential components, wt. ratio of ethylene/vinyl acetate is (5-10)/(95/60), that of multifunctional monomer/vinyl acetate is (0.05-0.2)/100, and ~~toluene insoluble of the copolymer is not less than 70wt.%, and (B) an anionic polyurethane aqueous emulsion in the ratio of component A to B of (90-50)/(10-50) based on solid content.~~

COPYRIGHT: (C) 1997, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-194811

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 131/04	J C G		C 0 9 J 131/04	J C G
175/04	J E Z		175/04	J E Z
// C 0 8 F 218/08	M L H		C 0 8 F 218/08	M L H

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平8-3886	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成8年(1996)1月12日	(72)発明者	佐々木 雅志 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72)発明者	新田 公善 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72)発明者	吉井 右治 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 接着剤組成物

(57)【要約】

【課題】 常態接着性及び耐水接着性を十分に満足できる高い水準に維持し、かつ耐熱クリープ性を向上させた接着剤組成物であって、しかも作業性に優れた一液タイプの接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 下記(A)及び(B)を含有し、その(A)/(B)の割合が(90~50)/(10~50)(ただし、固形分基準とする。)である接着剤組成物。

(A):エチレン、酢酸ビニル及び多官能性モノマーを必須の構成成分とするエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体をポリマー成分として含有するエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョンであって、該共重合体中のエチレン/酢酸ビニルの重量比が(5~40)/(95~60)であり、多官能性モノマー/酢酸ビニルの重量比が(0.05~0.2)/100であり、かつ該共重合体のトルエン不溶分が70重量%以上であるエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョン

(B):アニオン性ポリウレタン水性エマルジョン

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)及び(B)を含有し、その(A)/(B)の割合が(90~50)/(10~50)(ただし、固形分基準とする。)である接着剤組成物。

(A):エチレン、酢酸ビニル及び多官能性モノマーを必須の構成成分とするエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体をポリマー成分として含有するエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョンであって、該共重合体中のエチレン/酢酸ビニルの重量比が(5~40)/(95~60)であり、多官能性モノマー/酢酸ビニルの重量比が(0.05~0.2)/100であり、かつ該共重合体のトルエン不溶分が70重量%以上であるエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョン

(B):アニオン性ポリウレタン水性エマルジョン

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着剤組成物に関するものである。更に詳しくは、本発明は、常態接着性及び耐水接着性を十分に満足できる高い水準に維持し、かつ耐熱クリープ性を向上させた接着剤組成物であって、しかも作業性に優れた一液タイプの接着剤組成物に関するものである。なお、耐熱クリープ性は、特に建材用などの接着剤が具備すべき特に重要な特性である。

## 【0002】

【従来の技術】エチレン-酢酸ビニル系共重合体エマルジョンを主成分とする接着剤は、常態接着性及び耐水接着性に優れ、プラスチック、紙、アルミニウム箔などの同種材料又は異種材料間の接着用途に広く使用されている。しかしながら、従来のエチレン-酢酸ビニル系共重合体エマルジョン接着剤には、耐熱クリープ性に劣るという問題があった。かかる問題を解消する技術として、エチレン-酢酸ビニル系共重合体エマルジョンとアニオン性ポリウレタン水性エマルジョンを組み合わせる方法が開示されている(たとえば、特開昭60-163981号公報参照。)。しかしながら、この技術においても、耐熱クリープ性に対する近年の高度化した要求水準に照らすとき、必ずしも満足できるものではなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、常態接着性及び耐水接着性を十分に満足できる高い水準に維持し、かつ耐熱クリープ性を向上させた接着剤組成物であって、しかも作業性に優れた一液タイプの接着剤組成物を提供する点に存するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記(A)及び(B)を含有し、その(A)/(B)の割

合が(90~50)/(10~50)(ただし、固形分基準とする。)である接着剤組成物に係るものである。

(A):エチレン、酢酸ビニル及び多官能性モノマーを必須の構成成分とするエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体をポリマー成分として含有するエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョンであって、該共重合体中のエチレン/酢酸ビニルの重量比が(5~40)/(95~60)であり、多官能性モノマー/酢酸ビニルの重量比が(0.05~0.2)/100であり、かつ該共重合体のトルエン不溶分が70重量%以上であるエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョン

(B):アニオン性ポリウレタン水性エマルジョン

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明の(A)なる成分は、エチレン、酢酸ビニル及び多官能性モノマーを必須の構成成分とするエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体をポリマー成分として含有するエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョンであって、該共重合体中のエチレン/酢酸ビニルの重量比が(5~40)/(95~60)であり、多官能性モノマー/酢酸ビニルの重量比が(0.05~0.2)/100であり、かつ該共重合体のトルエン不溶分が70重量%以上であるエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョンである。

【0006】共重合体中のエチレン/酢酸ビニルの重量比は(5~40)/(95~60)である。エチレンが過少(酢酸ビニルが過多)であると低温接着性に劣り、一方エチレンが過多(酢酸ビニルが過少)であると耐熱クリープ性に劣る。

【0007】共重合体中の多官能性モノマー/酢酸ビニルの重量比は(0.05~0.2)/100である。多官能性モノマーが過少であると耐熱クリープ性に劣り、一方多官能性モノマーが過多であると重合の際、安定なエマルジョンが得られ難い。

【0008】本発明における多官能性モノマーとは、共重合体の構成成分となった場合に、二個以上のエチレン性二重結合を供給し得るモノマーを意味し、具体的にはトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレートなどを例示することができる。

【0009】エチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体は、必須の構成成分であるエチレン、酢酸ビニル及び多官能性モノマーに加えて、酢酸ビニルの他に共重合可能なビニルエステル、塩化ビニル、(メタ)アクリル酸エステル等を酢酸ビニル100部に対して50部を超えない範囲で使用した共重合体であってもよい。

【0010】更に、共重合可能な官能基を有するビニルモノマー、たとえば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミ

ド、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、グリシジルメタアクリレート、スルホン酸アリル、スルホン酸ビニル及びこれらの塩などを10重量%を超えない範囲で使用した共重合体であってもよい。

【0011】本発明のエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体は、トルエン不溶分が70重量%以上、好ましくは79重量%以上のものである。トルエン不溶分が過少であると耐熱クリープ性に劣る。なお、トルエン不溶分は、共重合体の皮膜0.5gを100ccのトルエンを用いて95℃で3時間抽出した後、300メッシュの金網によりろ過回収される不溶分の重量を測定し、下式により求めた。

【0012】トルエン不溶分(重量%) =  $\left[ \frac{\text{残渣重量 g}}{\text{皮膜重量 g}} \right] \times 100$

【0013】本発明のエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体をポリマー成分として含有するエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョンは、通常の乳化重合により製造することができる。たとえば、部分ケン化ポリビニルアルコールを乳化剤に用い、還元剤に塩化第一鉄、酸化剤に過酸化水素を用いたレドックス反応により、エチレン、酢酸ビニル、多官能性モノマーを共重合させる方法がある。なお、(A)として、該当する市販品を用いることもできる。

【0014】本発明の(B)なる成分は、アニオン性ポリウレタン水性エマルジョンである。すなわち、ウレタン樹脂の主鎖又は側鎖にスルホン酸塩又はカルボン酸塩などを導入して水に再乳化させたものである。なお、(B)として、該当する市販品を用いることもできる。

【0015】本発明の接着剤組成物は、上記の(A)及び(B)を含有し、その(A)/(B)の割合が(90~50)/(10~50)(ただし、固形分基準とする。)、好ましくは(90~50)/(10~50)であるものである。(A)が過少( B)が過多)であるとウェットタック性などに劣り、更にコスト的に不利となる。一方(A)が過多( B)が過少)であると目的とする耐熱クリープ性が得られない。

【0016】本発明の接着剤組成物を得るには、(A)と(B)の所定量を混合・攪拌すればよい。なお、該接着剤組成物には、(A)及び(B)に加えて、必要に応じて、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アジリジン化合物などの硬化剤、増粘剤、溶剤、可塑剤、充填剤などの一般に水性接着剤に使用される添加剤も含有しめることができる。なお、本発明の接着剤は、硬化剤を用いてもよいが、硬化剤を用いない場合でも、実用上十分な耐熱クリープ性が得られるという優れた特徴を有している。

【0017】本発明の接着剤組成物は、常態接着性及び耐水接着性を十分に満足できる高い水準に維持し、かつ耐熱クリープ性を向上させた接着剤組成物であって、しかも作業性に優れた一液タイプの接着剤組成物であり、

木材と塩化ビニルシートの接着などに適用され得る。なお、上記被着体の他に塩化ビニルフィルム及びシート、ポリスチレン、表面処理を施したポリエチレン、ポリプロピレンなどのプラスチック素材、紙、繊維及び木材などのセルロース素材、コンクリート、スレート及び硅カル板などの無機質素材、アルミニウム箔などの被着体の同種材料又は異種材料同士の接着剤としても最適に使用され得る。

【0018】

10 【実施例】次に、本発明を実施例により説明する。

【0019】実施例 1

ケン化度88モル%、平均重合度1,500のポリビニルアルコールを酢酸ビニルに対して4.89部(重量部、以下同様)多官能性モノマー：トリアリルイソシアヌレート0.1部を用いて乳化重合法により、酢酸ビニル83%、エチレン17%、酢酸ビニルに対してトリアリルイソシアヌレート0.1%、ポリマーのトルエン不溶分が90%、樹脂固形分55%、pHが5.0のエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体エマルジョンを得た。このエマルジョンの樹脂固形分80部に対しアニオン性ポリウレタンエマルジョン、ディスパコールKA-8584(住友バイエルウレタン(株)製、樹脂固形分50%)を樹脂固形分換算で20部添加し、更にこの混合物100部にトルエン3.7部、ポリアクリル酸ナトリウム3部を添加して接着剤組成物を調製した。この接着剤をラワン合板(JAS2類、厚さ2.5mm)に110g/m<sup>2</sup>(見かけ)の割合で塗布し、塩化ビニルシート(半硬質木目ダブリング、厚さ0.2mm)を貼り、50kg/900cm<sup>2</sup>の圧力、23℃下で24時間圧縮した後解圧して7日間養生させて塩化ビニル化粧板を作成し、下記(1)~(3)の評価、測定を行った。結果を表1に示した。

【0020】(1)常態接着力

23℃で25mm幅の試験片について180°角、速度200min/mmで剥離試験を行った。

【0021】(2)耐水接着力

水に23℃下24時間浸漬した後、濡れたままで常態接着力試験と同様な方法で試験を行った。

【0022】(3)耐熱クリープ性

40 25mm幅の試験片を80℃のオープン内で90°角に500gの荷重をかけ1時間後における塩化ビニルシートの剥離長を求めた。

【0023】実施例2~実施例5

表1に示す条件としたこと以外は実施例1と同様に行った。ただし、実施例3においては、実施例1の配合物100重量部にケミタイトDZ-22E(日本触媒化学工業社製 硬化剤)5重量部を用いた。結果を表1に示した。

【0024】比較例1~3

50 表1に示す条件としたこと以外は実施例1と同様に行っ

た。結果を表2に示した。

【0025】結果から次のことがわかる。本発明の条件を充足するすべての実施例は、すべての評価項目において満足すべき結果を示している。一方、多官能性モノマーを用いないか、又は用いてもトルエン不溶分が過少な\*

\*比較例1及び2、並びに、(A)/(B)の比率が過大な比較例3は、いずれも耐熱クリープ性に劣る。

【0026】

【表1】

	1	2	3	4	5
(A) *1					
多官能性モノマー(M) *2	M1	M1	M1	M1	M2
重量比					
エチレン/酢ビ*3	18/82	←	←	←	←
M/酢ビ	0.1/100	0.2/100	0.1/100	0.1/100	0.1/100
トルエン不溶分 wt%	90	92	90	90	79
(A)/(B) 重量比*4	80/20	80/20	70/30	80/20	80/20
評価					
常態接着力 kg/2.5cm	4.3	4.1	4.4	4.1	4.0
耐水接着力 kg/2.5cm	1.6	1.3	1.4	2.6	1.3
耐熱クリープ性 mm/hr	1	1	1	< 1	1

【0027】

【表2】

	1	2	3
(A) *1			
多官能性モノマー(M) *2	-	M1	M1
重量比			
エチレン/酢ビ*3	15/85	18/82	15/85
M/酢ビ	0/100	0.02/100	0.1/100
トルエン不溶分 wt%	53	60	90
(A)/(B) 重量比*4	83/17	80/20	95/5
評価			
常態接着力 kg/2.5cm	4.0	4.2	4.1
耐水接着力 kg/2.5cm	1.6	1.3	1.2
耐熱クリープ性 mm/hr	27	14	35

※官能性モノマー系共重合体

\*2 多官能性モノマー(M)

M1: トリアリルイソシアヌレート

M2: ジアリルフタレート

\*3 酢ビ: 酢酸ビニル

\*4 (A)/(B) 比: エチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョン/アニオン性ポリウレタン水性エマルジョン重量比(固形分基準)

【0029】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、常態接着性及び耐水接着性を十分に満足できる高い水準に維持し、かつ耐熱クリープ性を向上させた接着剤組成物であって、しかも作業性に優れた一液タイプの接着剤組成物を提供する点に存することができた。

【0028】\*1 (A): エチレン-酢酸ビニル-多※

フロントページの続き

(72)発明者 古沢 道幸

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内